

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-63949

(P 2002-63949A)

(43)公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H01M 14/00

H01M 14/00

P 5F051

H01L 31/04

H01L 31/04

Z 5H032

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-246990(P 2000-246990)

(22)出願日 平成12年8月16日(2000.8.16)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72)発明者 井上 耕三

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

(72)発明者 馬 廷麗

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

(74)復代理人 100071825

弁理士 阿形 明

最終頁に続く

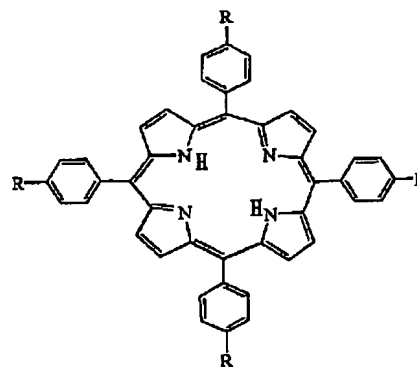
(54)【発明の名称】色素増感太陽電池

(57)【要約】

【課題】 高い光電変換特性を有するポルフィリン誘導体とそれらの金属錯体を用いた、実用化可能な再生型色素増感太陽電池を提供する。

【解決手段】 多孔質半導体膜を内側表面に有する透明導電膜を一方の電極とし、金属膜を他方の電極とする電極対間に電解質を介挿し、透明導電膜側から光を照射して両極間に電流回路を形成させる太陽電池において、多孔質半導体膜の細孔中に、一般式

【化1】



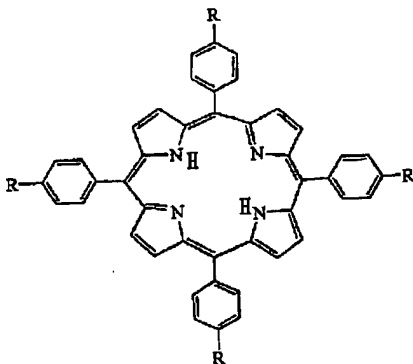
(Rは水素原子又は酸性置換基)で表わされるポルフィリン化合物及びそれらの金属錯体の中から選ばれる少なくとも1種の色素を担持させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質半導体膜を内側表面に有する透明導電膜を一方の電極とし、金属膜を他方の電極とする電極対間に電解質を介挿し、透明導電膜側から光を照射して両極間に電流回路を形成させる太陽電池において、多孔質半導体膜の細孔中に、一般式

【化 1】



(式中の R は水素原子又は酸性置換基である) で表わされるポルフィリン化合物及びそれらの金属錯体の中から選ばれる少なくとも 1 種の色素を担持させたことを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項 2】 一般式中の R がカルボキシル基である請求項 1 記載の色素増感太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い光電変換効率を有し、しかも安定した光電流を供給することができる色素増感太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池は、太陽光のエネルギーを利用する目的に供される光電池で、これまで最も広く用いられているタイプは、広い受光表面をもつ半導体結晶又はアモルファス板の表面付近に p n 接合を形成させ、可視光線を照射して p 領域と n 領域を連結する外部回路に p から n に向って電流を発生させるものである。この際の半導体結晶としては、ケイ素が多く用いられているが、ケイ素の製造工程は本質的にエネルギー多消費型であり、かつ有害なシランガスを用いているため、環境保全の面でも問題がある上に製造コストが高いという欠点がある。

【0003】 ところで、1991年にスイスのグレースェル (Graeuel) らが、表面積の大きい多孔質二酸化チタン薄膜の表面にルテニウムビスリジンカルボン酸色素を吸収させた電極を用いて、色素増感太陽電池を発表して以来、製造コストが安い、環境汚染のおそれがない、高い光電変換効率を有するなどの長所があることから、再生型色素増感光電変換セルが注目されるようになってきた。しかし、この色素増感太陽電池としては、これまでクロロフィル誘導体やポルフィリンの亜鉛錯体

2

などが光励起中心としたものが提案されているが、これらは光電変換特性が低いため、太陽電池として実用に供するには、満足しうるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、高い光電変換特性を有するポルフィリン誘導体とそれらの金属錯体を用いた、実用化可能な再生型色素増感太陽電池を提供することを目的としてなされたものである。

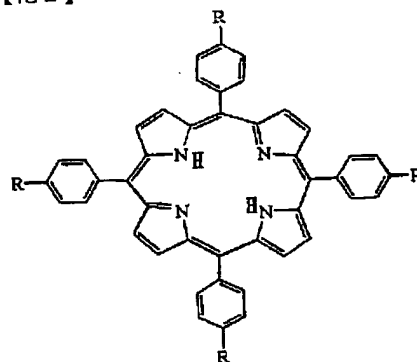
10 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、各種ポルフィリン誘導体の金属錯体を製造し、その光増感作用について種々検討した結果、新規な 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン又はその誘導体、或はその金属錯体を色素増感太陽電池の色素として用いた場合に、高い光電変換特性を示し、かつ安定した光電流を供給しうる太陽電池が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、多孔質半導体膜を内側表面に有する透明導電膜を一方の電極とし、金属膜を他方の電極とする電極対間に電解質を介挿し、透明導電膜側から光を照射して両極間に電流回路を形成させる太陽電池において、多孔質半導体膜の細孔中に、一般式

【化 2】

30



( I )

(式中の R は水素原子又は酸性置換基である) で表わされるポルフィリン化合物及びそれらの金属錯体の中から選ばれる少なくとも 1 種の色素を担持させたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 次に、添付図面に従って本発明の実施の形態を説明する。図 1 は、本発明太陽電池の構造の 1 例を示すための断面図であって、2 枚の透明基板、例えばガラス基板 1、7 の間に、透明導電膜 2、多孔質半導体膜 3、電解質 5 及び金属膜 6 を順次配置し、かつ前記半導体膜 3 を多孔質に形成して、その細孔中に前記一般式 (I) で表わされるポルフィリン化合物又はその金属錯体が吸着担持されている。また、8 は電流回路、9 はアンメータである。

【0008】 上記の透明導電体 2 の材料としては、例え

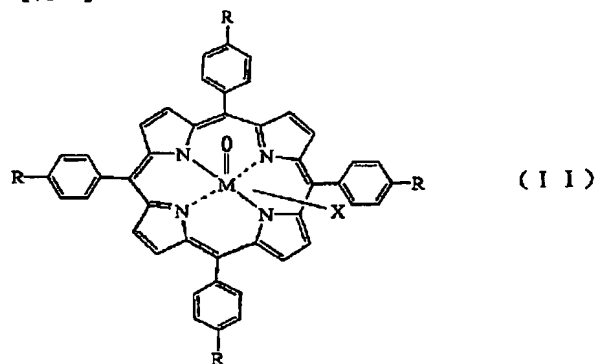
50

ば酸化スズ、それと酸化インジウムとの複合体が用いられる。また、半導体膜3の材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタルなどが用いられる。この半導体膜3は、多孔質として形成することが必要である。このような多孔質半導体膜を表面に有する半導体膜は、例えば、「ジャーナル・フィジカルケミストリー (J. Phys. Chem.)」, 第94巻, 8720ページ (1990年) に記載されている方法を参考にして、チタニトリオプロポキシドを2-プロパノールと脱イオン水と硝酸との混合物中に溶かして加水分解して安定な酸化チタンコロイド溶液 (粒子径約8 nm) を調製し、この溶液をTiO<sub>2</sub>微粉末 (日本エアロジル社製, 商品名「P-25」) 及びポリエチレングリコールと混合し、この混合物を半導体膜上にスピンコーティングしたのち、500℃以上で焼成することによって製造することができる。

【0009】次に対極として用いる金属膜6の材料としては、アルミニウム、スズ、銀、銅などが用いられるが、特に好ましいのは白金である。この金属膜6は、例えばガラス基板その他の透明基板上に金属を化学蒸着又は物理蒸着することによって形成することができる。

【0010】本発明においては、前記の多孔質半導体膜3の細孔中に、前記一般式 (I) で表わされるポルフィリン化合物及びその金属錯体の中から選ばれる少なくとも1種の色素を担持させることが必要である。このポルフィリン化合物の金属錯体としては、例えば一般式

【化3】



(式中のRは水素原子又は酸性置換基、Xはアルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基及びハロゲン原子の中から選ばれる少なくとも1種の配位子、MはMo、Cr、Nb又はWである) で表わされる金属錯体を挙げることができる。この一般式 (I I) で表わされる金属錯体は文献未載の新規化合物であって、例えば前記一般式 (I) で表わされるポルフィリン化合物又はその誘導体に、Mo、Cr、Nb又はWのカルボニル化合物を反応させたのち、一般式

HX' (I I I)

(式中のX'はアルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基又はハロゲン原子である) で表わされる化合

物で処理し、所望に応じ、さらにハロゲン化水素で処理することによって製造することができる。

【0011】この一般式 (I) 又は (I I) で表わされるポルフィリン化合物又はその金属錯体中のRは水素原子又は酸性置換基であるが、この酸性置換基としては、例えばカルボキシ基、スルホン酸残基、スルホン酸塩残基、硫酸残基、硫酸塩残基などがある。また、Mはポルフィリンと錯体を形成しうる金属原子、すなわちMo、Cr、Nb又はWである。

【0012】次にXはMの配位子となる基であって、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のようなアルコキシ基、フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基のようなアリールオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、グリシルオキシ基のようなアシルオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子などがある。

【0013】前記一般式 (I I) で表わされるポルフィリン化合物の金属錯体は、5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン又は5, 10, 15, 20-テトラ置換フェニルポルフィリンのようなポルフィリン化合物に金属カルボニル、例えばモリブデンヘキサカルボニル、クロムペンタカルボニル、ニオブペンタカルボニル、タングステンペンタカルボニルなどを反応させたのち、アルコール、フェノール、カルボン酸と接触させ、さらに所望に応じ、その生成物をハロゲン化水素と接触させて結晶化することにより容易に製造することができる。このポルフィリン化合物と金属カルボニルとの反応は、所望に応じ溶媒、例えばジメチルホルムアミドを用いて行うことができる。この反応は室温において30分ないし2時間という短時間で進行し、65%以上の高い収率でポルフィリン金属錯体を得られ、しかも精製も簡単であるという点で有利である。

【0014】一般式 (I) 又は (I I) で表わされるポルフィリン化合物及びその金属錯体の中から選ばれる少なくとも1種の色素4を多孔質半導体膜3に担持させるには、この色素を適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドに溶解し、この溶液中に多孔質半導体膜を浸せきし、多孔質半導体膜の細孔中に色素が十分に吸着するまで放置したのち、これを取り出し、必要に応じて洗浄後、乾燥する。

【0015】次に、本発明太陽電池において、対極として用いる金属膜6の材料としては、白金が好ましいが、それ以外のアルミニウム、銀、スズ、インジウムなど従来の太陽電池の対極として公知のものも任意に用いることができる。これらの金属膜6は、ガラス基板や酸化インジウム、酸化スズ複合体基板上に、物理蒸着又は化学蒸着することによって形成するのが好ましい。

【0016】本発明太陽電池において、両電極間に介挿される電解質としては、従来太陽電池の電解質として使用されていたものの中から適宜選択して用いることがで

きる。このようなものとしては、例えば前述したグレーツェルらのルテニウムピリジンカルボン酸色素を用いた太陽電池で用いられている電解質、すなわちヨウ素とヨウ化カリウムを、ポリプロピレンカーボネート25質量%と炭酸エチレン75質量%との混合物からなる媒質に溶解させたものがある。

【0017】本発明太陽電池における透明導電膜2の厚さは0.4~0.6 $\mu$ m、好ましくは0.5 $\mu$ m、多孔質半導体膜3の厚さは5~30 $\mu$ m、好ましくは10~15 $\mu$ m、その微粒子サイズは0.01~0.06 $\mu$ m、好ましくは0.01~0.03 $\mu$ m、金属膜6の厚さは2~20 $\mu$ m、好ましくは10~12 $\mu$ mの範囲で選ばれる。また両電極間に介挿される電解質の厚さは8~20 $\mu$ m、好ましくは10~12 $\mu$ mの範囲である。

【0018】このような構造の太陽電池は、両電極間を導線で接続し、電流回路を形成させ、透明導電膜側から420nmの白色光を照射すると2.9%以上の高い光電変換効率で発電することができる。この光電変換効率は、各膜の厚さ、半導体薄膜の状態、色素の吸着量、電解質の種類などに左右されるので、これらの最適条件を選ぶことにより、さらに向上させることができる。

#### 【0019】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0020】参考例1

5, 10, 15, 20-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン0.5g(0.6mmol)、モリブデンヘキサカルボニル0.8g(3.2mmol)、乾燥ジメチルホルムアミド100mlの混合物を、窒素雰囲気下で2時間還流させた。この間反応の進行状態を紫外可視スペクトルで追跡した。次いで加熱を停止し、反応混合物を室温まで放冷したのち、溶媒を留去した。次いで残留物をイオン交換カラムクロマトグラフィー処理し、精製し、得られた濃緑色の固体をエチルアルコール中で再結晶することにより、67%の収率で光沢ある結晶を得た。この結晶について、紫外可視スペクトル、赤外吸収スペクトル、ESR、元素分析及び質量スペクトル分析したところ、前記一般式(II)におけるXがエトキシ基、MがMo、Rが水素原子の構造に該当するポルフィリン金属錯体(D)であることが確認された。また、原料として5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン又は5, 10, 15, 20-テトラ(4-スルホフェニル)ポルフィリンを用い、同様に処理して、前記一般式(II)におけるXがエトキシ基、MがMo、Rがカルボキシル基又はスルホ基の構造に該当するポルフィリン金属錯体(E)及び(F)を得た。

#### 【0021】参考例2

塩化水素を飽和させたヘキサン60ml中に、参考例1で得たポルフィリン金属錯体(E)50mlをエチルアルコール15mlに溶かした溶液を室温で滴下した。生

成した結晶をガラスフィルターでろ取し、ヘキサンで洗浄後、乾燥することにより、82%の収率で白色結晶を得た。このものを紫外可視スペクトル、赤外吸収スペクトル、ESR、元素分析及び質量スペクトル分析したところ、前記一般式(II)におけるXが塩素原子、MがMo、Rがカルボキシル基の構造に該当するポルフィリン金属錯体であることが確認された。

#### 【0022】参考例3

参考例1におけるモリブデンヘキサカルボニルの代りに、クロムヘキサカルボニル、ニオブウムヘキサカルボニル又はタングステンヘキサカルボニルを用い、同じように反応させたところ、それぞれ一般式(II)におけるMがCr、Nb又はWの対応するポルフィリン金属錯体を得られた。

#### 【0023】実施例1

チタンテトライソプロポキシド62.5mlを2-プロパノール10mlと脱イオン水380mlと濃度70質量%硝酸3mlとの混合物中に溶解し、80℃において8時間加水分解させたのち、蒸発濃縮し、安定な酸化チタンコロイド溶液を調製した。この酸化チタンの粒径は約8nmであった。また、X線回折した結果、この酸化チタンはアナターゼ型であることが分った。厚さ0.5 $\mu$ mの酸化インジウム-酸化スズ複合体(以下ITOという)の薄板(25×25nm)の表面に、前記のコロイド溶液10gとTiO<sub>2</sub>微粉末(日本エアロジル社製、商品名「P-25」)2gとポリエチレングリコール2gとの混合物をスピンコーティングし、500℃で1時間焼成することにより、厚さ10 $\mu$ mの多孔質酸化チタン膜を形成させた。

【0024】5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン(A)、5, 10, 15, 20-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン(B)、5, 10, 15, 20-テトラ(4-スルホフェニル)ポルフィリン(C)、参考例1で得た5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン金属錯体(D)、5, 10, 15, 20-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン金属錯体(E)及び5, 10, 15, 20-テトラ(4-スルホフェニル)ポルフィリン金属錯体(F)を5×10<sup>-4</sup>モル濃度でジメチルホルムアミドに溶解して調製した溶液中に上記の多孔質酸化チタン膜を浸せきし、80℃において一夜放置したのち、アルゴン雰囲気中に取り出し、メチルアルコールで洗浄し、乾燥した。

【0025】対極として、ITO板(22×25mm)上にスパッタリング法により白金膜(厚さ10 $\mu$ m)を設けたものを用い、また電解質として、ヨウ素0.38g及びヨウ化カリウム2.49gの混合物を、プロピレンカーボネート25質量%と炭酸エチレン75質量%との混合物30gに溶解したものを用いて、図1に示す構造の太陽電池を製造した。そのうち、BとCの太陽電池

の性能は次のとおりであった。

【表1】

【0026】

試料	短絡電流 ( $\mu$ A)	開放電圧 (V)	光電変換効率 (%)
B	160	0.44	2.9
C	75	0.38	1.6

【0027】

【発明の効果】本発明により、高い光電変換効率を有し、しかも安定した光電流を供給しうる色素増感太陽電池が提供される。

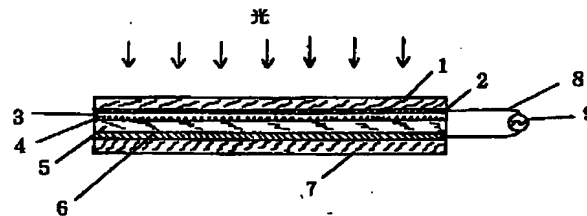
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の太陽電池の構造の1例を示す断面図。

【符号の説明】

- 1, 7 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 多孔質半導体膜
- 4 色素
- 5 電解質
- 6 金属膜
- 8 電流回路
- 9 アンメータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 安部 英一  
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内

(72)発明者 野間 弘昭  
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工  
業技術院九州工業技術研究所内  
Fターム(参考) 5F051 AA14 BA17 FA04 FA19 GA03  
5H032 AA06 AS16 CC14 CC16 EE07  
EE16 EE17 EE20

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**